



4

FR 00/1552

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **30 MAI 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIÈGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30





# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



N° 55 -1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

08 540a W/170299

|  |                              |  |   |
|--|------------------------------|--|---|
| <b>DATE DE REMISE DES PIÈCES</b><br><b>9 AOUT 1999</b>   |                              | <b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>   |   |
| <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b><br><b>9910310</b>  |                              | <b>ELF ATOCHEM S.A.</b>  |   |
| <b>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT</b><br><b>75 INPI PARIS</b>  |                              | <b>DCRD/DPI</b>  |   |
| <b>DATE DE DÉPÔT</b><br><b>0 9 AOUT 1999</b>   |                              | <b>Cours Michelet - La Défense 10</b>  |   |
|  |                              | <b>F-92 091 PARIS LA DEFENSE Cedex</b>   |   |
|  |                              | <b>Attn : Doris DANG</b>   |   |
| <b>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</b>   |                              | <b>n° du pouvoir permanent : références du correspondant : téléphone</b>   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire  |                              | <b>PG 03663 AM 1516 - DD/SD 01.49.00.70.97</b>   |   |
| <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen   |                              | <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° date  |   |
| <b>Établissement du rapport de recherche</b> <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat   |                              |  |   |
| Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non   |                              |  |   |
| <b>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</b>   |                              |  |   |
| <b>CATALYSEUR METALLIQUE SUPPORTE, SA PREPARATION ET SES APPLICATIONS DANS LA FABRICATION DIRECTE DU PEROXYDE D'HYDROGENE.</b>   |                              |  |   |
| <b>3 DEMANDEUR (S)</b> n° SIREN <b>3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0</b>   |                              | code APE-NAF   |   |
| Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination<br><b>ELF ATOCHEM S.A.</b>  |                              | Forme juridique<br><b>S.A.</b>   |   |
| Nationalité (s) <b>Française</b>   |                              | Pays<br><b>FRANCE</b>  |   |
| Adresse (s) complète (s)<br><b>4/8, cours Michelet, 92 800 PUTEAUX</b>   |                              |  |   |
| En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>   |                              |  |   |
| <b>4 INVENTEUR (S)</b> Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non   |                              | Si la réponse est non, fournir une désignation séparée   |   |
| <b>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b> <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission |                              |  |   |
| <b>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</b>   |                              |  |   |
| pays d'origine<br><b>FRANCE</b>  | numéro<br><b>FR 99 09260</b> | date de dépôt<br><b>16 juillet 1999</b>  | nature de la demande<br><b>Brevet d'invention</b> |
| <b>7 DIVISIONS</b> antérieures à la présente dem   |                              | date   |   |
| <b>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MA</b><br>(nom et qualité du signataire)   |                              | <b>RÉGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</b>   |   |
| <b>Doris DANG</b>  |                              | <b>DIVISION DEMANDEE LE 16.12.99 ISSUE DE LA DEMANDE 9910310 BENEFICIAIRE DE LA DATE DE DEPOT DU 16.07.99 DE LA DEMANDE INITIALE N° 9909260 (article L.612-4 du code de la propriété intellectuelle)</b> |   |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR**

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

**DEPARTEMENT DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Petersbourg AM 1516  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 10 310

**TITRE DE L'INVENTION :**

CATALYSEUR METALLIQUE SUPPORTE, SA PREPARATION ET SES APPLICATIONS  
DANS LA FABRICATION DIRECTE DU PEROXYDE D'HYDROGENE.

**LE(S) SOUSSIGNÉ(S)**

ELF ATOCHEM S.A.  
4/8, cours Michelet  
92 800 PUTEAUX  
FRANCE

**DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

DEVIC Michel  
22, rue Georges Clémenceau  
69 110 SAINT FOY LES LYON  
FRANCE

**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

*Maz*

Puteaux, le 9 août 1999 - Doris DANG

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

| PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS<br>OU PLANCHE(S) DE DESSIN |              |            | R.M.* | DATE<br>DE LA<br>CORRESPONDANCE | TAMPON DATEUR<br>DU<br>CORRECTEUR |
|---|--------------|------------|-------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Modifiée(s)   | Supprimée(s) | Ajoutée(s) |       |                                 |                                   |
| ↑ 14, 22  |              |            | RM    | 13/12/99                        | GS - 17 DEC. 1999                 |
|   |              |            |       |                                 |                                   |
|   |              |            |       |                                 |                                   |
|   |              |            |       |                                 |                                   |
|   |              |            |       |                                 |                                   |
|   |              |            |       |                                 |                                   |
|   |              |            |       |                                 |                                   |
|   |              |            |       |                                 |                                   |
|   |              |            |       |                                 |                                   |
|   |              |            |       |                                 |                                   |
|   |              |            |       |                                 |                                   |

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

**CATALYSEUR METALLIQUE SUPPORTE, SA PREPARATION ET SES  
APPLICATIONS DANS LA FABRICATION DIRECTE DU PEROXYDE  
D'HYDROGENE**

5           La présente invention concerne un catalyseur métallique supporté, apte à la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Elle a également pour objet le procédé de fabrication dudit catalyseur ainsi que le procédé de fabrication du peroxyde d'hydrogène mettant en œuvre ledit catalyseur.

10           La faible productivité du procédé de fabrication catalytique du peroxyde d'hydrogène directement à partir d'hydrogène et d'oxygène est un frein à son développement. Des tentatives pour améliorer cette productivité sont nombreuses. On peut citer notamment US 3 336 112, US 3 361 533, US 4 007 526, US 4 009 252, US 4 279 883 et  
15 US 4 335 092. Ces études sont principalement basées sur le concept général, à savoir la stabilisation du peroxyde d'hydrogène à l'aide d'agent séquestrant ou d'inhibiteur de décomposition.

          D'autres voies pour améliorer la productivité en peroxyde d'hydrogène du procédé direct ont également été explorées. Ainsi, le  
20 brevet US 4 379 778 divulgue un procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène dans un milieu aqueux comprenant des inhibiteurs de décomposition, en présence d'un catalyseur palladium-charbon préalablement traité avec un aldéhyde ou une cétone et, de préférence, prétraité également avec une solution diluée  
25 d'acide chlorhydrique.

          L'emploi d'un bromure dans le milieu aqueux réactionnel du procédé direct de fabrication de peroxyde d'hydrogène est décrit dans le brevet US 4 772 458.

          Enfin, les brevets US 5 128 114 et US 5 352 645 décrivent une  
30 méthode de préparation des catalyseurs à base de palladium ou platine-palladium supporté sur des microsphères uniformes, non-agglomérées et poreuses de silice, résistant à l'attrition grâce à l'utilisation de citrate d'ammonium ou d'urée comme additif et aptes à la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène.

---

L'exemple 12 du brevet US 5 128 114 décrit la préparation en deux étapes d'un catalyseur supporté contenant environ 0,05 % en poids de platine et 1 % en poids de palladium sur des microsphères poreuses de silice. Le support est d'abord préparé par atomisation d'un mélange de  
5 silice Ludox AS 40 et d'urée, puis calciné à 650°C sous azote. Ce support est ensuite ajouté à une solution de Pt et Pd, préalablement préparée par dissolution de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  et  $\text{PdCl}_2$  dans l'eau, portée à une température comprise entre 60 et 70°C et acidifiée par de l'HCl concentré jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 1,2. Le mélange résultant est agité, puis  
10 atomisé et enfin, la poudre obtenue est réduite sous courant d'hydrogène à 300°C.

La préparation du catalyseur supporté suivant l'exemple 15 du brevet US 5 352 645 est similaire à celle décrite à l'exemple 12 du brevet US 5 128 114 avec toutefois une différence. En effet, le mélange  
15 résultant, au lieu d'être atomisé, est séché sous vide à 100°C pendant toute une nuit, puis le solide séché est réduit sous courant d'hydrogène à 100°C. Des cristallites métalliques de l'ordre de 30 à 50 Å ont ainsi été obtenues.

La Société déposante a mis au point un catalyseur supporté à base  
20 d'au moins un métal choisi dans le groupe M formé de palladium, platine, ruthénium, rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or et, en particulier, un catalyseur bimétallique supporté. Le catalyseur bimétallique supporté est en général constitué d'un métal du groupe M majoritaire et d'un métal du groupe M minoritaire. Le métal majoritaire représente  
25 environ 0,1 à 10 % en poids du catalyseur et de préférence entre 0,5 à 1 % en poids. Le métal minoritaire représente environ 0,001 à 0,1 % en poids du catalyseur et de préférence entre 0,01 et 0,05 %.

Comme métal majoritaire, le palladium et l'or sont avantageusement choisis.

30 Comme métal minoritaire, le platine et l'holmium sont avantageusement choisis.

Le catalyseur bimétallique supporté particulièrement préféré est constitué de palladium comme métal majoritaire et du platine comme métal minoritaire.

---

La présente invention vise également un catalyseur plurimétallique supporté constitué d'un métal du groupe M majoritaire et de plusieurs métaux du groupe M minoritaires. Le catalyseur plurimétallique supporté préféré comprend le palladium, comme métal majoritaire, le platine et au moins un métal du groupe M, comme métaux minoritaires.

La teneur en métal majoritaire dans le catalyseur plurimétallique supporté est pratiquement identique à celle du catalyseur bimétallique et, chaque métal minoritaire peut être présent dans le catalyseur en quantité représentant environ 0,001 à 0,1 % en poids du catalyseur et de préférence entre environ 0,01 et 0,05 %.

La présente invention fournit, en outre, un catalyseur monométallique supporté avec, de préférence, le platine ou l'or comme constituant métallique du groupe M. La teneur en constituant métallique est en général compris entre 0,1 et 10 % en poids du catalyseur et de préférence compris entre 0,5 et 1 % en poids.

Le catalyseur métallique supporté selon l'invention est, de préférence, caractérisé par des amas de métal ou métaux cristallisés de taille comprise entre 0,1 et 20  $\mu\text{m}$  et, de préférence, comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

La silice, l'alumine, le charbon et le silicoaluminate peuvent convenir comme support. Toutefois, on préfère utiliser la silice et avantageusement, des particules de silice de taille moyenne comprise entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ . On préfère également utiliser de la silice de surface spécifique BET supérieure à 200  $\text{m}^2/\text{g}$  et le plus souvent comprise entre 300 et 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . La silice microporeuse d'Aldrich référencée 28,851-9 s'est avérée particulièrement intéressante.

Le taux de fer (Fe) dans le support choisi est, de préférence, inférieur à 0,001 % en poids.

Un deuxième objet de l'invention est un procédé de préparation de catalyseur supporté à base d'au moins un métal du groupe M précédemment défini. Ce procédé comprenant successivement une étape d'imprégnation d'une solution à base d'un ou de plusieurs sel(s) d'au moins un métal, choisi du groupe M, sur un support et, une étape de réduction est caractérisé en ce qu'à l'issue de l'étape de réduction, le



catalyseur est soumis à un traitement avec une solution aqueuse (A) acide comprenant du brome et des ions bromure.

Selon la présente invention, la concentration des ions bromure dans la solution aqueuse (A) peut être comprise entre 20 et 200 mg/l et de préférence comprise entre 20 et 100 mg/l. La concentration en brome ( $\text{Br}_2$ ) peut être comprise entre 2 et 20 mg/l et de préférence comprise entre 2 et 10 mg/l.

Le pH de la solution aqueuse (A) est de préférence compris entre 1 et 3.

10 La solution aqueuse (A) peut être préparée par exemple par dissolution d'un bromure de métal alcalin ou alcalino-terreux dans de l'eau, puis par ajout du brome sous forme d'eau de brome de concentration avantageusement voisine de 1 % en poids et enfin, le pH peut être ajusté à l'aide d'un acide. Lorsque le catalyseur à préparer comprend du Pd, la  
15 solution (A) est rendue acide par de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique. L'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) est toutefois préféré.

La solution (A) particulièrement préférée comprend environ 100 mg/l de NaBr, 10 mg/l de  $\text{Br}_2$  et 10 g/l d'acide orthophosphorique.

On opère en général avec une quantité de catalyseur supporté  
20 réduit comprise entre 5 et 50 g par litre de solution (A). Une quantité de catalyseur voisine de 10 g par litre de solution (A) est préférée.

La température de traitement est en générale comprise entre 10 et 80°C, et de préférence comprise entre 40 et 60°C.

La durée de traitement peut varier dans de larges limites. Cette  
25 durée peut être comprise entre 1 et 12 heures, et de préférence comprise entre 4 et 8 heures.

Après le traitement, le solide catalytique est séparé de la solution aqueuse (A) par tout moyen connu, puis séché à une température comprise entre 100 et 140°C et de préférence voisine de 120°C. Le  
30 séchage à pression atmosphérique est le plus souvent utilisé, par exemple à l'aide d'une étuve ventilée.

L'imprégnation du support peut être effectuée par tout moyen connu. Avantageusement, l'étape d'imprégnation consiste à mettre en contact le support choisi avec une solution aqueuse la plus concentrée

---

possible, du ou des sel(s) d'au moins un métal du groupe M de manière à former une pâte. Cette mise en contact peut être effectuée par ajout de la solution aqueuse concentrée de sel(s) métallique(s), à température ambiante, dans un malaxeur contenant le support. La durée du malaxage  
5 dépend en général de la quantité de support mise en jeu, mais pour des raisons de productivité on préfère, après l'ajout de la solution métallique, malaxer pendant environ 0,5 à 3 heures.

Après le malaxage et avant l'étape de réduction, la pâte résultante est de préférence filtrée, puis essorée et enfin séchée. Pour assurer un  
10 essorage maximal, il est recommandé de tasser soigneusement la pâte filtrée. A l'issue de l'essorage, le support imprégné est séché à une température de préférence comprise entre 20 et 50°C. Le séchage est avantageusement effectué dans les conditions favorisant une cristallisation lente et, de préférence, en l'absence d'agitation. La durée de  
15 séchage dépend en général de la température et de la pression. Elle est le plus souvent comprise entre 1 et 7 jours. A titre indicatif dans une étuve à vide chauffée à 40°C, il suffit de 48 heures pour sécher le solide imprégné et essoré. Le séchage peut également être effectué à température ambiante pendant une semaine.

20 Un mode particulier de préparation du catalyseur supporté à base d'au moins un métal du groupe M comprend successivement les étapes suivantes :

(a) la mise en contact d'un support, choisi dans le groupe formé par la silice, l'alumine, le charbon et le silicoaluminate, avec une  
25 solution aqueuse concentrée de(s) sel(s) d'au moins un métal du groupe M de manière à former une pâte

(b) filtration, essorage, puis séchage de la pâte dans des conditions favorisant une cristallisation lente

(c) réduction du solide séché de l'étape (b)

30 (d) traitement du solide réduit de l'étape (c) avec une solution aqueuse (A) acide, comprenant du brome et des ions bromure

(e) filtration du solide traité à l'étape (d) et séchage à une température comprise entre 100 et 140°C.

---

Les conditions opératoires préférées de chaque étape de la préparation sont les mêmes que celles décrites précédemment. S'agissant de l'étape de réduction, on peut appliquer les conditions expérimentales déjà utilisées dans l'art antérieur, notamment US 5 128 114 et  
5 US 5 352 645.

Tout moyen connu pour favoriser la dissolution des sels métalliques, afin d'obtenir une solution aqueuse concentrée pour l'étape d'imprégnation (a), peut être utilisé. On peut citer notamment l'emploi de quelques gouttes d'acide, d'un léger chauffage et d'agitation à l'aide des  
10 ultrasons.

On préfère broyer le solide séché provenant de l'étape (b) avant de la soumettre à l'étape de réduction. De façon pratique, le four utilisé pour la réduction est d'abord purgé par de l'azote pendant un temps suffisant, en général 15 et 60 minutes, puis balayé par de l'hydrogène et ensuite  
15 porté à une température comprise entre 250 et 350°C. La durée de réduction du solide à la température choisie peut être comprise entre 1 et 3 heures. Après réduction, le four est ramené à la température ambiante puis, purgé à l'azote.

Un troisième objet de l'invention est le procédé de fabrication  
20 directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on met en œuvre le catalyseur précédemment décrit et préparé.

Le catalyseur peut être mis en œuvre aussi bien dans un procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène en réacteur tubulaire, qu'en réacteur agité. Il convient tout particulièrement au procédé dans lequel, l'hydrogène et l'oxygène sont injectés dans le milieu réactionnel aqueux du réacteur agité et de l'oxygène est introduit dans la phase gazeuse continue du réacteur agité.

Le catalyseur peut être avantageusement mis en œuvre dans un  
30 procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène selon lequel, l'hydrogène et l'oxygène sont injectés dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux et, de l'oxygène est introduit dans la phase gazeuse continue du réacteur agité en quantité telle que la composition de cette phase gazeuse continue soit en dehors de la zone d'inflammabilité.

---

Le catalyseur s'est avéré très intéressant lorsque le réacteur agité est muni de plusieurs turbines disposées le long d'un axe vertical unique. Lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont injectés sous forme de petites bulles dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux dans des proportions telles que le rapport des débits molaires hydrogène sur oxygène soient supérieurs à 0,0416, une productivité en peroxyde d'hydrogène supérieure à celle de l'art antérieur est obtenue.

Le catalyseur s'est avéré particulièrement intéressant dans un procédé continu de fabrication directe de peroxyde d'hydrogène avec recyclage des réactifs, comme l'hydrogène.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Préparation des catalyseurs

#### 15 Exemple 1

On ajoute à température ambiante dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée :

- 0,33 g de PdCl<sub>2</sub> (réf. Aldrich : 20,588-5)
- 0,021 g de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (réf. Aldrich : 25,402-9)
- 20 et quelques gouttes d'HCl à 30 % en poids pour favoriser la dissolution.

- 20 g de silice microporeuse Aldrich (réf. 28,851-9) ayant les caractéristiques suivantes :

|    |                               |                           |
|----|-------------------------------|---------------------------|
|    | Taille moyenne des particules | : 25 μm                   |
| 25 | Surface BET                   | : 500 m <sup>2</sup> /g   |
|    | Volume des pores              | : 0,75 cm <sup>3</sup> /g |
|    | Diamètre moyen des pores      | : 60 Å                    |

sont placés dans un bécher de verre, agité par un barreau magnétique. On ajoute alors rapidement les 50 cm<sup>3</sup> de solution de sels métalliques préparée précédemment.

Après 1<sup>h</sup>30 d'agitation à 25°C, on obtient une bouillie épaisse qui est filtrée sur un fritté N° 3 et essoré sous vide pendant 2<sup>h</sup>30. Le gâteau de filtration est placé dans un cristalliseur sur une toile de verre et séché 48 heures à 40°C dans une étuve à vide. Le solide séché est ensuite réduit dans un courant de 60 NI/h d'H<sub>2</sub> à 300°C pendant 1<sup>h</sup>30 puis refroidi jusqu'à la température ambiante en 6 heures.

Le solide réduit est alors traité à 40°C pendant 5 heures avec 2 000 cm<sup>3</sup> de solution contenant 100 mg/l de NaBr, 10 mg/l de Br<sub>2</sub> et 10 g/l d'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

On filtre ensuite le mélange résultant et on sèche le catalyseur pendant 24 heures à l'étuve ventilée à 120°C.

Après analyse le catalyseur contient 0,7 % de Pd et 0,03 % de platine en poids.

### Exemple 2

On opère comme pour l'exemple 1 avec comme seule différence que le solide réduit est utilisé directement comme catalyseur sans traitement avec la solution aqueuse bromée.

### Exemple 3

Après l'imprégnation de la silice comme à l'exemple 1, au lieu de filtrer la bouillie et d'essorer la pâte filtrée, on sèche la bouillie dans un évaporateur rotatif de laboratoire (Heidolph avec un ballon en verre cannelé de 500 cm<sup>3</sup>). Le ballon tourne dans un bain d'huile à 120°C sous vide de 40 mm Hg. Après l'évaporation, le solide est réduit puis traité comme décrit à l'exemple 1.

### Exemple 4

On opère comme décrit à l'exemple 3 sauf que le solide après réduction n'est pas traité par la solution aqueuse bromée.

### Exemple 5

On opère comme décrit à l'exemple 3 sauf qu'après imprégnation la bouillie est laissée à l'air ambiant pendant une semaine à la place du séchage dans l'évaporateur rotatif.

### Exemple 6

On opère comme décrit à l'exemple 1 sauf que le Pd est remplacé par l'Au.

### Exemple 7

On opère comme décrit à l'exemple 1 sauf que le Pt est remplacé par le Ho.

**Ex mple 8**

On opère comme décrit à l'exemple 1 sauf que le Pt est remplacé par l'Au.

**5      Préparation de la solution de peroxyde d'hydrogène****Mode opératoire général**

Dans un réacteur cylindrique de capacité totale, 1 500 cm<sup>3</sup> muni de 2 ou 3 turbines flasquées de 45 mm de diamètre, de 4 contrepales verticales et d'un faisceau tubulaire de refroidissement, on introduit une  
10 quantité choisie de milieu réactionnel aqueux et de catalyseur.

Le milieu réactionnel aqueux est préparé par addition de 12 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 58 mg de NaBr et 5 mg de Br<sub>2</sub> dans 1 000 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée.

Le réacteur est pressurisé par injection d'un débit choisi d'oxygène dans la phase gazeuse continue. La pression reste constante grâce à un  
15 régulateur de pression. Le milieu liquide est porté à la température choisie par circulation d'eau thermostatée dans le faisceau de tubes de refroidissement.

L'agitation est réglée à 1 900 t/min et des débits choisis d'oxygène et d'hydrogène sont injectés dans la phase liquide au centre de  
20 la turbine inférieure.

On mesure le débit et la teneur en hydrogène du mélange gazeux sortant du régulateur de pression. Après l'écoulement du temps de réaction prévu, on coupe l'arrivée d'hydrogène et d'oxygène dans le milieu réactionnel aqueux et on maintient l'injection d'oxygène dans la phase  
25 gazeuse continue jusqu'à disparition de l'hydrogène dans cette dernière. On coupe alors l'arrivée d'oxygène et on décomprime le réacteur.

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est pesée et séparée du catalyseur par filtration sur un filtre Millipore°.

Cette solution est ensuite dosée par iodométrie pour déterminer la  
30 concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La sélectivité en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est définie comme étant le pourcentage du nombre de moles d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formées sur le nombre de moles d'H<sub>2</sub> consommées.

Le taux de conversion est défini comme étant le pourcentage du volume d'H<sub>2</sub> consommé sur le volume d'H<sub>2</sub> introduit.

35 Les résultats catalytiques pour chaque essai sont résumés dans le  
Tableau I.

---

| N° d'essai | Catalyseur suivant l'exemple | MILIEU REACTIONNEL   |                  |           | CONDITIONS DE REACTIONS |                     |   |   |   |                    |           |                                   | RESULTATS                                     |                               |  |
|------------|------------------------------|----------------------|------------------|-----------|-------------------------|---------------------|---|---|---|--------------------|-----------|-----------------------------------|---|-------------------------------|--|
|            |                              | Catalyseur Poids (g) | SOLN. DE TRAVAIL |           | P (bar)                 | T° de réaction (°C) | H <sub>2</sub> injecté dans la phase liquide (NI/h) | O <sub>2</sub> injecté dans la phase liquide (NI/h) | O <sub>2</sub> injecté dans la phase gaz (NI/h) | Nombre de turbines | Durée (h) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) | Sélectivité H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) | Conversion H <sub>2</sub> (%) |  |
|            |                              |                      | Poids (g)        | Poids (g) |                         |                     |   |   |   |                    |           |                                   |   |                               |  |
| 1          | 1                            | 6                    |                  | 700       | 50                      | 20                  | 80  | 188   | 1 760   | 2                  | 3         | 17,5                              | 97  | 42,0                          |  |
| 2          | 1                            | 6                    |                  | 700       | 50                      | 20                  | 80  | 188   | 1 760   | 2                  | 3         | 17,4                              | 96  | 42,0                          |  |
| 3          | 2                            | 6                    |                  | 700       | 50                      | 20                  | 80  | 188   | 1 760   | 2                  | 3         | 16,2                              | 85  | 45,0                          |  |
| 4          | 3                            | 6                    |                  | 700       | 50                      | 20                  | 80  | 160   | 1 760   | 2                  | 3         | 16,3                              | 84  | 45,8                          |  |
| 5          | 4                            | 6                    |                  | 700       | 50                      | 20                  | 80  | 160   | 1 760   | 2                  | 3         | 15,4                              | 82  | 44,0                          |  |
| 6          | 1                            | 6                    |                  | 700       | 50                      | 41,2                | 120   | 240   | 2 640   | 2                  | 1         | 12,2                              | 90  | 60,2                          |  |
| 7          | 5                            | 6                    |                  | 700       | 50                      | 41,5                | 120   | 240   | 2 640   | 3                  | 1         | 12,4                              | 86  | 64,3                          |  |
| 8          | 1                            | 8,5                  |                  | 1 000     | 50                      | 39,8                | 120   | 240   | 2 640   | 3                  | 1         | 10,6                              | 90  | 72,5                          |  |
| 9          | 6                            | 8,5                  |                  | 1 000     | 50                      | 40,5                | 120   | 240   | 2 640   | 3                  | 1         | 6,4                               | 54  | 71,6                          |  |
| 10         | 7                            | 8,5                  |                  | 1 000     | 50                      | 39,5                | 120   | 240   | 2 640   | 3                  | 1         | 7,8                               | 76  | 61,6                          |  |
| 11         | 8                            | 8,5                  |                  | 1 000     | 50                      | 40                  | 120   | 240   | 2 640   | 3                  | 1         | 7,9                               | 73  | 65,6                          |  |

Tableau I

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de préparation d'un catalyseur supporté à base d'au  
5 moins un métal du groupe M formé de palladium, platine, ruthénium,  
rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or, comprenant  
successivement une étape d'imprégnation d'une solution à base d'un ou  
de plusieurs sel(s) d'au moins un métal du groupe M sur un support, et  
une étape de réduction caractérisée en ce qu'à l'issue de l'étape de  
10 réduction, le catalyseur est soumis à un traitement avec une solution  
aqueuse (A) acide comprenant du brome et des ions bromure.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la  
concentration des ions bromure dans la solution aqueuse (A) est comprise  
15 entre 20 et 200 mg/l, et de préférence comprise entre 20 et 100 mg/l.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la  
concentration en brome est comprise entre 2 et 20 mg/l et de préférence  
comprise entre 2 et 10 mg/l.  
20

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3  
caractérisé en ce que le pH de la solution aqueuse (A) est compris entre 1  
et 3.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4  
caractérisé en ce que la température de traitement est comprise entre 10  
et 80°C et de préférence comprise entre 40 et 60°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5  
30 caractérisé en ce qu'après le traitement, le solide catalytique est séparé de  
la solution A puis séché à une température comprise entre 100 et 140°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6  
caractérisé en ce qu'après imprégnation et avant l'étape de réduction, la  
35 pâte résultante est filtrée, puis essorée et enfin séchée.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le  
séchage est effectué dans des conditions favorisant une cristallisation  
lente.  
40



9. Catalyseur supporté à base d'au moins un métal choisi dans le groupe M formé de palladium, platine, ruthénium, rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or, la teneur d'un métal choisi étant comprise entre 0,1 et 10 % en poids du catalyseur, caractérisé par des amas de  
5 métal ou métaux cristallisés de taille comprise entre 0,1 et 20  $\mu\text{m}$  et de préférence comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ .

10. Procédé ou catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le palladium et l'or sont avantageusement choisis.

11. Procédé ou catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le catalyseur est un bimétallique supporté dans lequel le métal minoritaire représente entre 0,001 à 0,1 % en poids du  
15 catalyseur.

12. Procédé ou catalyseur selon la revendication 11 caractérisé en ce que le métal minoritaire est le platine.

13. Procédé ou catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12  
20 caractérisé en ce que le support est une silice de surface spécifique BET, de préférence supérieure à 200m<sup>2</sup>/g.

14. Procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène caractérisé en ce que l'on met en œuvre  
25 un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur supporté à base d'au  
5 moins un métal du groupe M formé de palladium, platine, ruthénium,  
rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or, comprenant  
successivement une étape d'imprégnation d'une solution à base d'un ou  
de plusieurs sel(s) d'au moins un métal du groupe M sur un support, et  
une étape de réduction caractérisée en ce qu'à l'issue de l'étape de  
10 réduction, le catalyseur est soumis à un traitement avec une solution  
aqueuse (A) acide comprenant du brome et des ions bromure.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la  
concentration des ions bromure dans la solution aqueuse (A) est comprise  
15 entre 20 et 200 mg/l, et de préférence comprise entre 20 et 100 mg/l.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la  
concentration en brome est comprise entre 2 et 20 mg/l et de préférence  
comprise entre 2 et 10 mg/l.  
20

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3  
caractérisé en ce que le pH de la solution aqueuse (A) est compris entre 1  
et 3.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4  
caractérisé en ce que la température de traitement est comprise entre 10  
et 80°C et de préférence comprise entre 40 et 60°C.  
25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5  
30 caractérisé en ce qu'après le traitement, le solide catalytique est séparé de  
la solution A puis séché à une température comprise entre 100 et 140°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6  
caractérisé en ce qu'après imprégnation et avant l'étape de réduction, la  
35 pâte résultante est filtrée, puis essorée et enfin séchée.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le  
séchage est effectué dans des conditions favorisant une cristallisation  
lente.  
40

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la teneur d'un métal choisi est comprise entre 0,1 et 10 % en poids du catalyseur.

5        10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le palladium et l'or sont avantageusement choisis.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le catalyseur est un bimétallique supporté dans lequel le métal  
10 minoritaire représente entre 0,001 à 0,1 % en poids du catalyseur.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le métal minoritaire est le platine.

15        13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le support est une silice de surface spécifique BET, de préférence supérieure à 200m<sup>2</sup>/g.

14. Procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à  
20 partir d'hydrogène et d'oxygène caractérisé en ce que l'on met en œuvre un catalyseur préparé selon l'une des revendications 1 à 13.



2